

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313171

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/30

B41M 5/26

(21)Application number : 11-122308

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 28.04.1999

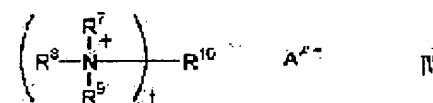
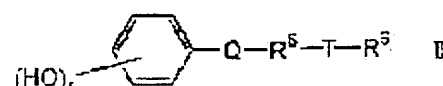
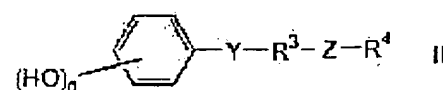
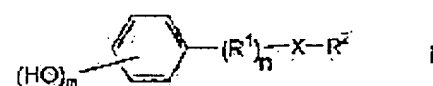
(72)Inventor : MARUYAMA ATSUSHI  
HOSAKA KENICHI

## (54) REVERSIBLE HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To completely and uniformly execute erasing of an image in a wide width temperature range by adding a specific compound as an achromatization accelerator by using a compound represented by the specific formula as a reversible developer in a reversible heat-sensitive recording material.

SOLUTION: In the reversible heat-sensitive recording material containing a dye precursor and a reversible developer for generating a reversible color tone change in the precursor according to a difference of cooling speeds after heating on a support, as the developer, at least one type of compounds represented by formulae I to III is used, and as an achromatization accelerator, at least one type of a compound represented by formula IV is contained, wherein m, q and r are each 1 to 3, n is 0 or 1, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>5</sup> are each 1-18C bivalent hydrocarbon group, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>6</sup> are each 1-14C hydrocarbon group, X, Z, Q and T are each a bivalent group having at least one or above-CONH- bond in the formulae I to III, and R<sup>2</sup> to R<sup>9</sup> are each an alkyl group, an aralkyl group or the like, and R<sup>10</sup> is 6-24C hydrocarbon group.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3674827

[Date of registration]

13.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

**REVERSIBLE HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL**

**Publication number:** JP2000313171

**Publication date:** 2000-11-14

**Inventor:** MARUYAMA ATSUSHI; HOSAKA KENICHI

**Applicant:** MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

**Classification:**

**- international:** *B41M5/337; B41M5/26; B41M5/30; B41M5/333; B41M5/26; B41M5/30; (IPC1-7): B41M5/30; B41M5/26*

**- european:**

**Application number:** JP19990122308 19990428

**Priority number(s):** JP19990122308 19990428

**Report a data error here**

**Abstract of JP2000313171**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To completely and uniformly execute erasing of an image in a wide width temperature range by adding a specific compound as an achromatization accelerator by using a compound represented by the specific formula as a reversible developer in a reversible heat-sensitive recording material. **SOLUTION:** In the reversible heat-sensitive recording material containing a dye precursor and a reversible developer for generating a reversible color tone change in the precursor according to a difference of cooling speeds after heating on a support, as the developer, at least one type of compounds represented by formulae I to III is used, and as an achromatization accelerator, at least one type of a compound represented by formula IV is contained, wherein m, q and r are each 1 to 3, n is 0 or 1, R1, R3 and R5 are each 1-18C bivalent hydrocarbon group, R2, R4 and R6 are each 1-14C hydrocarbon group, X, Z, Q and T are each a bivalent group having at least one or above-CONH-bond in the formulae I to III, and R2 to R9 are each an alkyl group, an aralkyl group or the like, and R10 is 6-24C hydrocarbon group.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313171

(P2000-313171A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 4 1 M 5/30		B 4 1 M 5/18	1 0 8 2 H 0 2 6
5/26			1 0 1 A
			1 0 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-122308

(22) 出願日 平成11年4月28日 (1999. 4. 28)

(71) 出願人 000003980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 丸山 淳

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 保坂 健一

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

Fターム (参考) 2H026 AA07 AA09 BB02 BB25 BB28  
BB32 DD03 DD43 DD45 DD53

(54) 【発明の名称】 可逆性感熱記録材料

(57) 【要約】

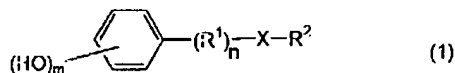
【課題】明瞭なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な可逆性感熱記録材料を提供することである。

【解決手段】支持体上に通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱後の冷却速度の違いにより該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる可逆性顕色剤とを含有する可逆性感熱記録材料において、四級アンモニウム塩を含むある特定の消色促進剤を少なくとも1種を含有する事の特徴とする可逆性感熱記録材料。

## 【特許請求の範囲】

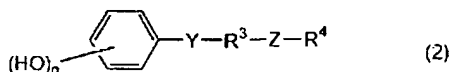
【請求項1】 支持体上に通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱後の冷却速度の違いにより該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる可逆性顕色剤とを含有する可逆性感熱記録材料において、該可逆性顕色剤として下記一般式(1)、(2)あるいは(3)で示される化合物の少なくとも1種を用い、かつ消色促進剤として下記一般式(4)で示される化合物の少なくとも1種を含有する事を特徴とする可逆性感熱記録材料。

## 【化1】



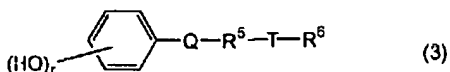
(式1中、mは1以上3以下の整数を、nは0または1を表す。R<sup>1</sup>は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、R<sup>2</sup>は鎖中に酸素原子あるいは硫黄原子を含んでもよい炭素数1から24の炭化水素基を表す。Xは-CONH-結合を少なくとも1つ以上持つ二価の基を表す。但し、n=0の時、Xが-NHCONH-結合は除く。)

## 【化2】



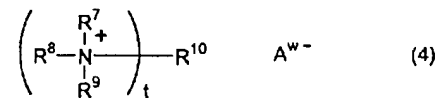
(式2中、qは1以上3以下の整数を表す。R<sup>3</sup>は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、R<sup>4</sup>は鎖中に酸素原子あるいは硫黄原子を含んでもよい炭素数1から24の炭化水素基を表す。Yは酸素原子あるいは硫黄原子を表し、Zは-CONH-結合を少なくとも1つ以上持つ二価の基を表す。)

## 【化3】



(式3中、rは1以上3以下の整数を表す。R<sup>5</sup>は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、R<sup>6</sup>は鎖中に酸素原子あるいは硫黄原子を含んでもよい炭素数1から24の炭化水素基を表す。QおよびTは同義であり、互いに同じであっても、異なってもよい-CONH-結合を少なくとも1つ以上持つ二価の基を表す。)

## 【化4】



(式4中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、およびR<sup>9</sup>は同義であり、互いに同じであっても、異なってもよいアルキル基、アラルキル基、アルケニル基およびアリール基を表し、更にこれらは置換基を持っても、互いに環を形成してもよい。R<sup>10</sup>は炭素数6から24の炭化水素基を表

す。tは1または2を表す。Aはアニオンを表し、wは分子内の電荷を0に調整するのに必要な数を表す。)

【請求項2】 可逆顕色剤が前記一般式(2)である化合物のうち、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が共に炭素数11以下の炭化水素基であることを特徴とする請求項1記載の可逆性感熱記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱エネルギーを制御する事により画像形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】感熱記録材料は一般に、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号公報、特公昭45-14039号公報等に開示されている。

【0003】一般にこのような感熱記録材料は、一度画像を形成するとその部分を消去して再び画像形成前の状態に戻すことは不可能であるため、さらに情報を記録する場合には画像が未形成の部分に追記するしかなかった。このため感熱記録部分の面積が限られている場合には、記録可能な情報が制限され必要な情報を全て記録できないという問題が生じていた。

【0004】近年、この様な問題に対処するため画像形成・画像消去が繰り返して可能な可逆性感熱記録材料が考案されており、例えば、特開昭54-119377号公報、特開昭63-39377号公報、特開昭63-41186号公報では、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子から構成された感熱記録材料が記載されている。しかしこの方法は、熱エネルギーによって感熱記録材料の透明度を可逆的に変化させる物であるため、画像形成部と画像未形成部のコントラストが不十分である。

【0005】また、特開昭50-81157号公報、特開昭50-105555号公報に記載された方法においては、形成する画像は環境温度に従って変化するものであるため、画像形成状態と消去状態を保持する温度が異なっており、常温下ではこの2つの状態を任意の期間安定に保持することが出来ない。

【0006】さらに、特開昭59-120492号公報には、呈色成分のヒステリシス特性を利用し、記録材料をヒステリシス温度域に保つことにより画像形成状態・消去状態を維持する方法が記載されているが、この方法では画像形成及び消去に加熱源と冷却源が必要な上、画像の形成状態及び消去状態を保持できる温度領域がヒステリシス温度領域内に限られる欠点を有しており、日常生活の温度環境で使用するには未だ不十分である。

【0007】一方、特開平2-188293号公報、特開平2-188294号公報、国際公開番号WO90/11898号には、ロイコ染料と加熱によりロイコ染料を発色及び消色させる顕減色剤から構成される可逆性感熱記録媒体が記載されている。顕減色剤は、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する両性化合物で、熱エネルギーの制御により酸性基による発色作用または塩基性基による消色作用の一方を優先的に発生させ、発色と消色を行うものである。しかしこの方法では、熱エネルギーの制御のみで完全に発色反応と消色反応を切り換えることは不可能で、両反応がある割合で同時に起こるため、十分な発色濃度が得られず、また、消色が完全には行えない。そのために十分な画像のコントラストが得られない。また、塩基性基の消色作用は常温で発色部にも作用するため、経時的に発色部の濃度が低下する現象が避けられない。更に、特開平5-124360号公報には加熱によりロイコ染料を発色及び消色させる可逆性感熱記録媒体が記載されており、電子受容性化合物として有機ホスホン酸化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸カルボン酸、脂肪酸ジカルボン酸及び炭素数12以上の脂肪酸基を有するアルキルチオフェノール、アルキルオキシフェノール、アルキルカルバモイルフェノール、没食子酸アルキルエステルなどの特定のフェノール化合物が例示されている。しかし、この記録媒体でもやはり発色濃度が低いか、または、消色が不完全というふたつの問題を同時に解決することはできないし、また、その画像の経時的安定性においても実用上満足すべきものにならない。更には、特開平5-294063号公報に於いて、上記可逆性感熱記録媒体の消去性を改良する消色促進剤として脂肪酸類、ワックス、高級アルコール、燐酸/安息香酸/フタル酸またはオキシ酸の各種エステル類、シリコンオイル、液晶性化合物、界面活性剤及び炭素数10以上の脂肪酸飽和炭化水素等が開示されているが、その効果は小さいため、未だ消去時の画像濃度が高く実用的とは云えない。

【0008】このように従来の技術では、明瞭な画像コントラストを持ち、高濃度な画像の形成及び完全消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な実用的可逆性感熱記録材料の製造は困難であった。一方、すでに特願平10-93313号明細書にて本出願人らは、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体に加熱により可逆的な色調変化、すなわち、発色及び消色を生じせしめる電子受容性化合物（可逆性顕色剤）が存在することを見出ししているが、実用上更に良好な画像品質及び使いやすい記録媒体を得るためには、消色時の画像濃度、消色開始温度及び消色温度範囲等に改善すべき余地があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活

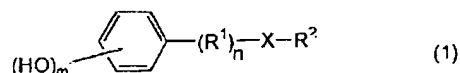
の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な感熱記録材料を提供することである。より具体的には、消色時の画像濃度をより低く、消し残りが少なく、そして消去温度に関しても、より低い温度でかつ幅広い温度領域で均一な消去が可能な可逆性感熱記録材料を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、支持体上に通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱後の冷却速度の違いにより該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる可逆性顕色剤とを含有する可逆性感熱記録材料において、該可逆性顕色剤として下記一般式(1)、(2)あるいは(3)で示される化合物を用いる場合、その消去性をより改良すべく鋭意検討した結果、消色促進剤として下記一般式(4)で示される特定の化合物の少なくとも1種を添加することによってその、幅広い温度領域で画像の消去が完全にかつ均一に実施可能な可逆性感熱記録材料が得られる事を見だし本発明を完成するに至った。

【0011】

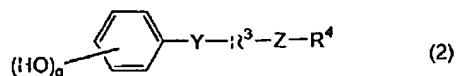
【化5】



【0012】式1中、mは1以上3以下の整数を、nは0または1を表す。R<sup>1</sup>は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、R<sup>2</sup>は鎖中に酸素原子あるいは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1から24の炭化水素基を表す。Xは-CONH-結合を少なくとも1つ以上持つ二価の基を表す。但し、n=0の時、Yが-NHCONH-結合は除く。

【0013】

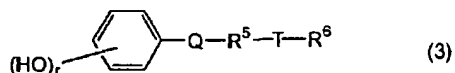
【化6】



【0014】式2中、qは1以上3以下の整数を表す。R<sup>3</sup>は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、R<sup>4</sup>は鎖中に酸素原子あるいは硫黄原子を含んでいてもよい炭素数1から24の炭化水素基を表す。Yは酸素原子あるいは硫黄原子を表し、Zは-CONH-結合を少なくとも1つ以上持つ二価の基を表す。

【0015】

【化7】

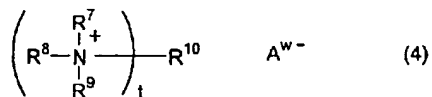


【0016】式3中、rは1以上3以下の整数を表す。R<sup>5</sup>は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、R<sup>6</sup>は鎖中に酸素原子あるいは硫黄原子を含んでいてもよい炭素

数1から24の炭化水素基を表す。QおよびTは同義であり、互いに同じであっても、異なってもよい-C(=O)NH-結合を少なくとも1つ以上持つ二価の基を表す。

【0017】

【化8】



【0018】式4中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、および $R^9$ は同義であり、互いに同じであっても、異なってもよいアルキル基、アラルキル基を表し、更にこれらは置換基を持っていても、互いに環を形成していてもよい。 $R^{10}$ は炭素数6から24の炭化水素基を表す。 $t$ は1または2を表す。 $A$ はアニオンを表し、 $w$ は分子内の電荷を0に調整するのに必要な数を表す。

【0019】本発明に用いられる、一般式(1)～

(3)で表される可逆性顕色剤は、先に本出願人が見出した特開平7-108761号公報、同7-179043号公報、同7-164746号公報、特願平11-69787号明細書、特願平10-315252号明細書等の化合物であり、合成方法についても記載している。

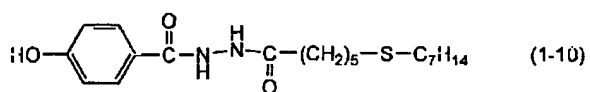
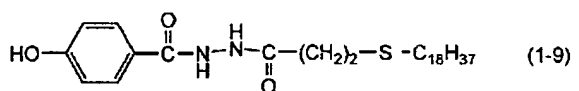
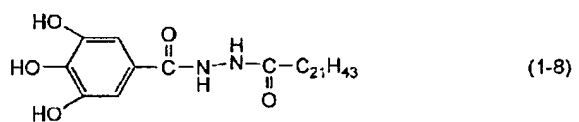
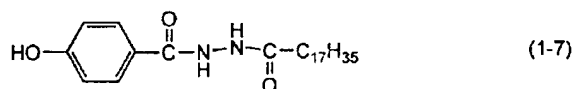
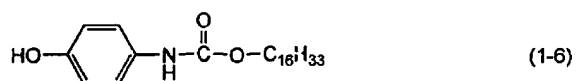
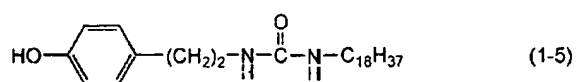
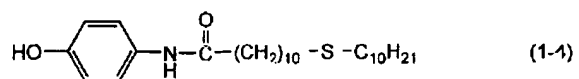
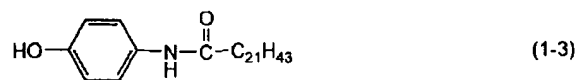
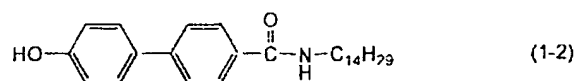
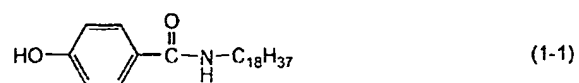
【0020】一般式(1)で表される化合物中、 $R^1$ は炭素数1から18の二価の炭化水素基を表すが、好ましくは炭素数1から11の二価の炭化水素基である。 $n$ は0または1を表すが、好ましくは1である。 $R^2$ は炭素数1から24の炭化水素基を表すが、好ましくは炭素数6から11の炭化水素基である。 $R^2$ は更に、酸素原子、硫黄原子を含んでいてもよいが、このようなヘテロ原子を含有する場合、好ましくは合成上簡便な硫黄原子が好ましい。更に、ヘテロ原子を含有する場合、ヘテロ原子を介して成る炭化水素基の好ましくは炭素数6から

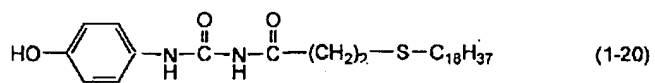
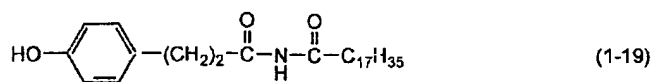
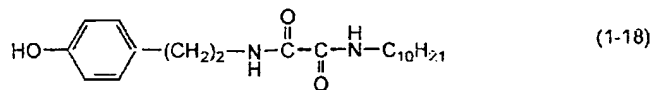
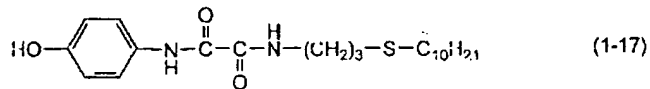
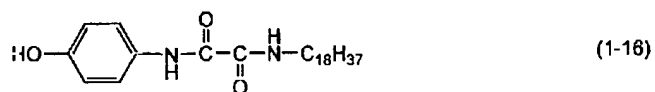
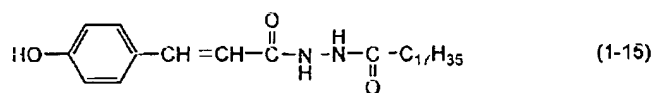
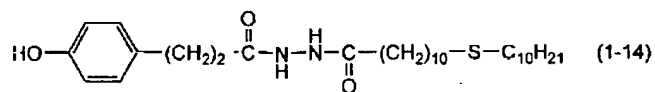
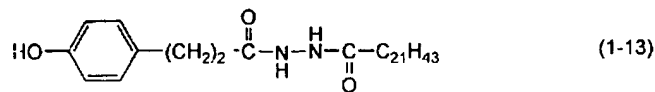
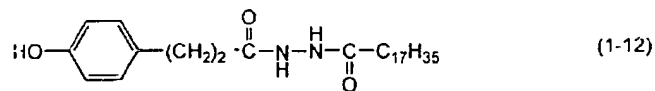
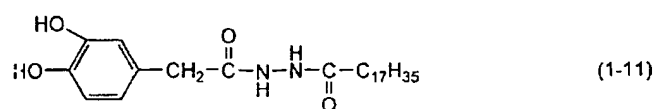
11である。この場合、炭素数の和が11以上22以下である場合が特に好ましい。これは、炭素数の和がこれよりも少なれば発色性は良いものの、消去性、画像保存性は悪くなる傾向にあり、逆に炭素数の和がこれよりも多ければ消去性、画像保存性は良くなるものの、発色性が悪くなる傾向にあるため、発消色コントラストあるいは画像保存性を損なわない、バランスのとれたものであると考えているからである。 $R^1$ 及び $R^2$ は具体的には主として、各々アルキレン基及びアルキル基を表すが、それぞれその基中に芳香環を含んでもよく、特に $R^1$ の場合は芳香環のみでもよい。一方、式1中の $X$ は-C(=O)NH-結合を少なくとも一つ以上持つ二価の基を表すが、その具体例としては、アミド(-CONH-)、-NHCO-)、尿素(-NHCONH-)、ウレタン(-NHCOO-)、-OCONH-)、ジアシルアミン(-CONHCO-)、ジアシルヒドラジド(-CONHNHCO-)、シュウ酸ジアミド(-NHCOCONH-)、アシル尿素(-CONHCONH-)、-NHCONHCO-)、3-アシルカルバジン酸エステル(-CONHNHCOO-)、セミカルバジド(-NHCONHNH-)、-NHNHCONH-)、アシルセミカルバジド(-CONHNHCONH-)、-NHCONHNHCO-)、ジアシルアミノメタン(-CONHCH<sub>2</sub>NHCO-)、1-アシルアミノ-1-ウレイドメタン(-CONHCH<sub>2</sub>NHCONH-)、-NHCONHCH<sub>2</sub>NHCO-)、マロンアミド(-NHCOCH<sub>2</sub>CONH-)等の基が挙げられる。但し、 $n=0$ である場合、 $X$ が尿素結合は除く。

【0021】以下に、一般式(1)で示される電子受容性化合物の具体例を化9～化11に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

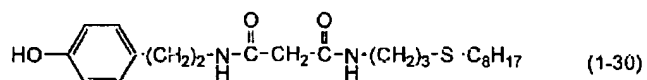
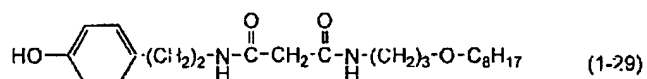
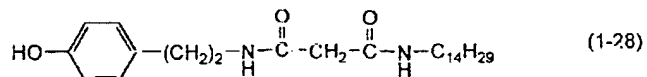
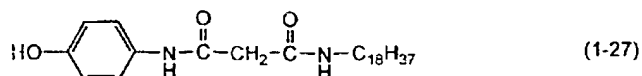
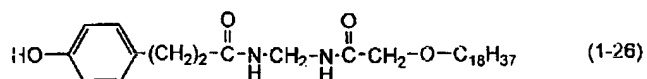
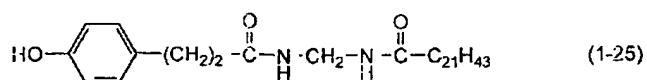
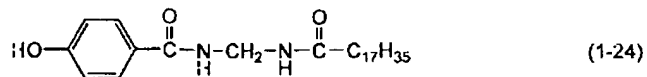
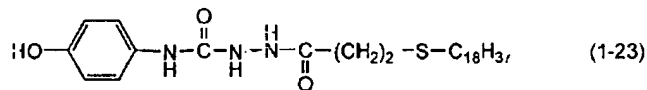
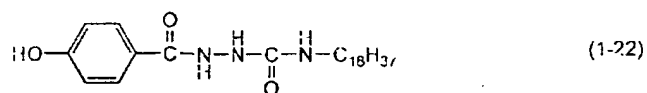
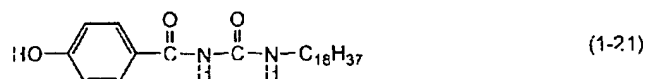
【0022】

【化9】









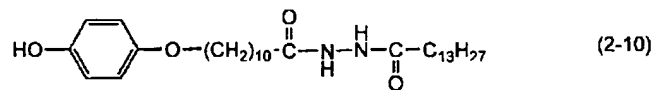
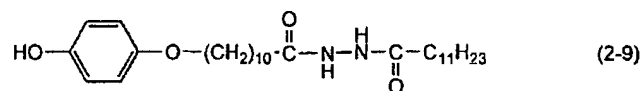
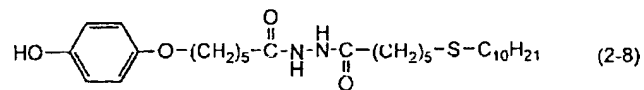
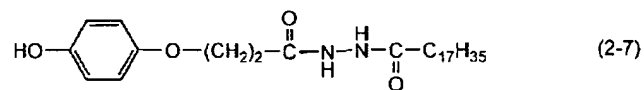
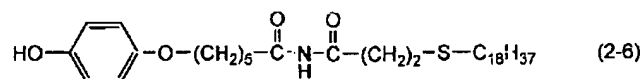
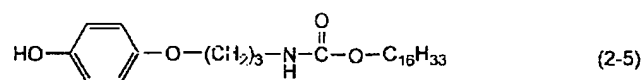
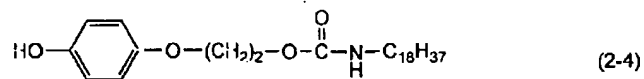
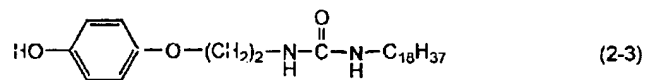
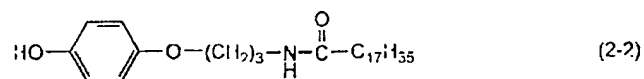
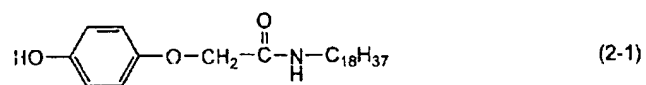
【0025】一般式(2)で表される化合物中、 $R^3$ は一般式(1)の $R^1$ と同義である。同様に、 $R^4$ は $R^2$ と、 $Z$ は $X$ と同義である。 $Y$ は酸素原子、あるいは硫黄原子を表すが、酸素原子である場合には一般的に消色性が良好であることから、 $R^3$ 、 $R^4$ の炭化水素基は短めに、更に $X$ で表されるアミド結合を最小構成単位とする連結基は水素結合能力が小さめの方が発色性を補え、発消色バランスの良好なものとなる傾向にある。一方、 $Y$ が硫黄原子である場合には、酸素原子である場合とは逆

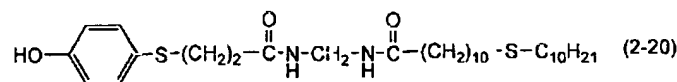
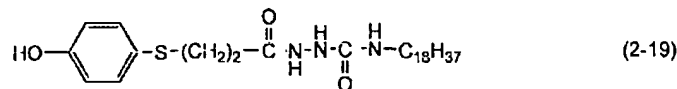
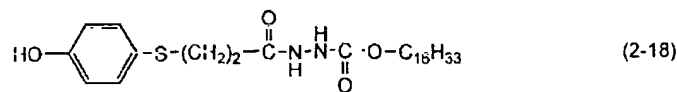
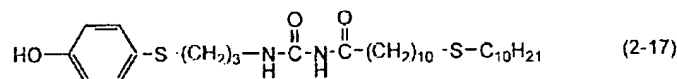
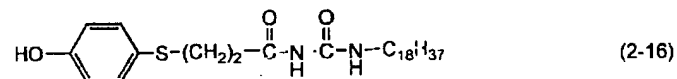
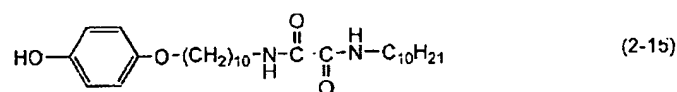
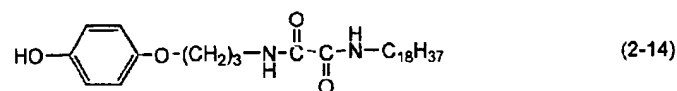
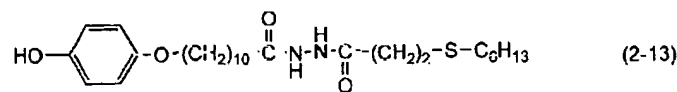
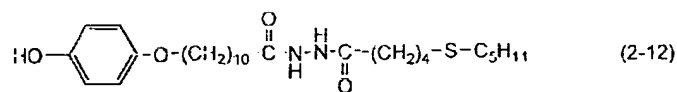
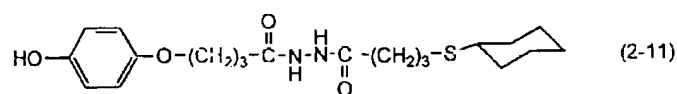
に発色性が良好であるために、消色性を補うために炭化水素基は長めに、更にアミド結合を最小構成単位とする連結基の水素結合能力は大きめに分子設計した方がよい。

【0026】以下に、一般式(2)で示される電子受容性化合物の具体例を化12および化13に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0027】

【化12】





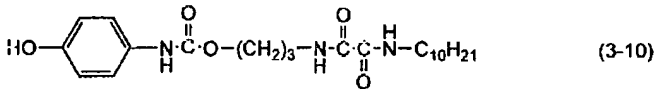
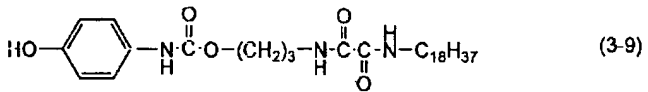
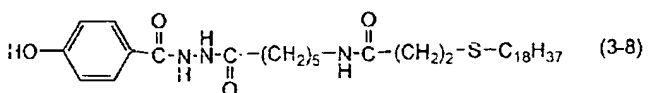
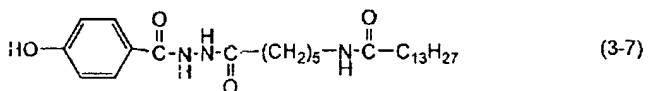
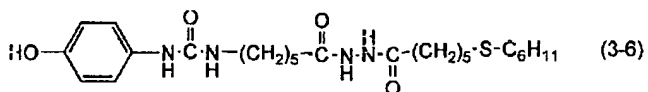
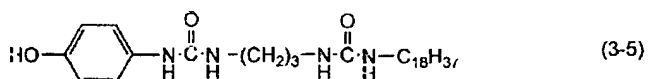
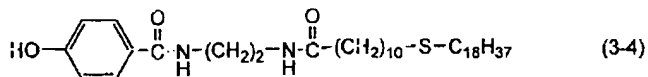
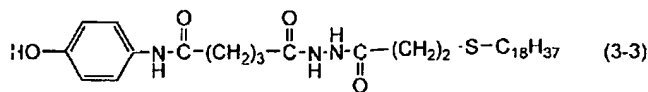
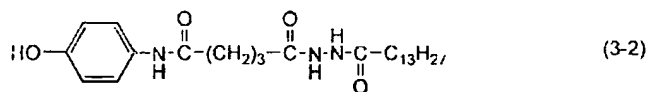
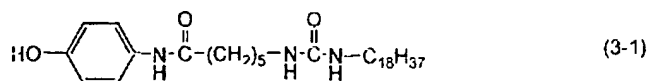
【0029】一般式(3)で表される化合物中、R<sup>5</sup>は一般式(1)のR<sup>1</sup>と同義である。同様に、R<sup>6</sup>はR<sup>2</sup>と、QおよびTはXと同義である。

【0030】以下に、一般式(3)で示される電子受容

性化合物の具体例を化14に挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0031】

【化14】



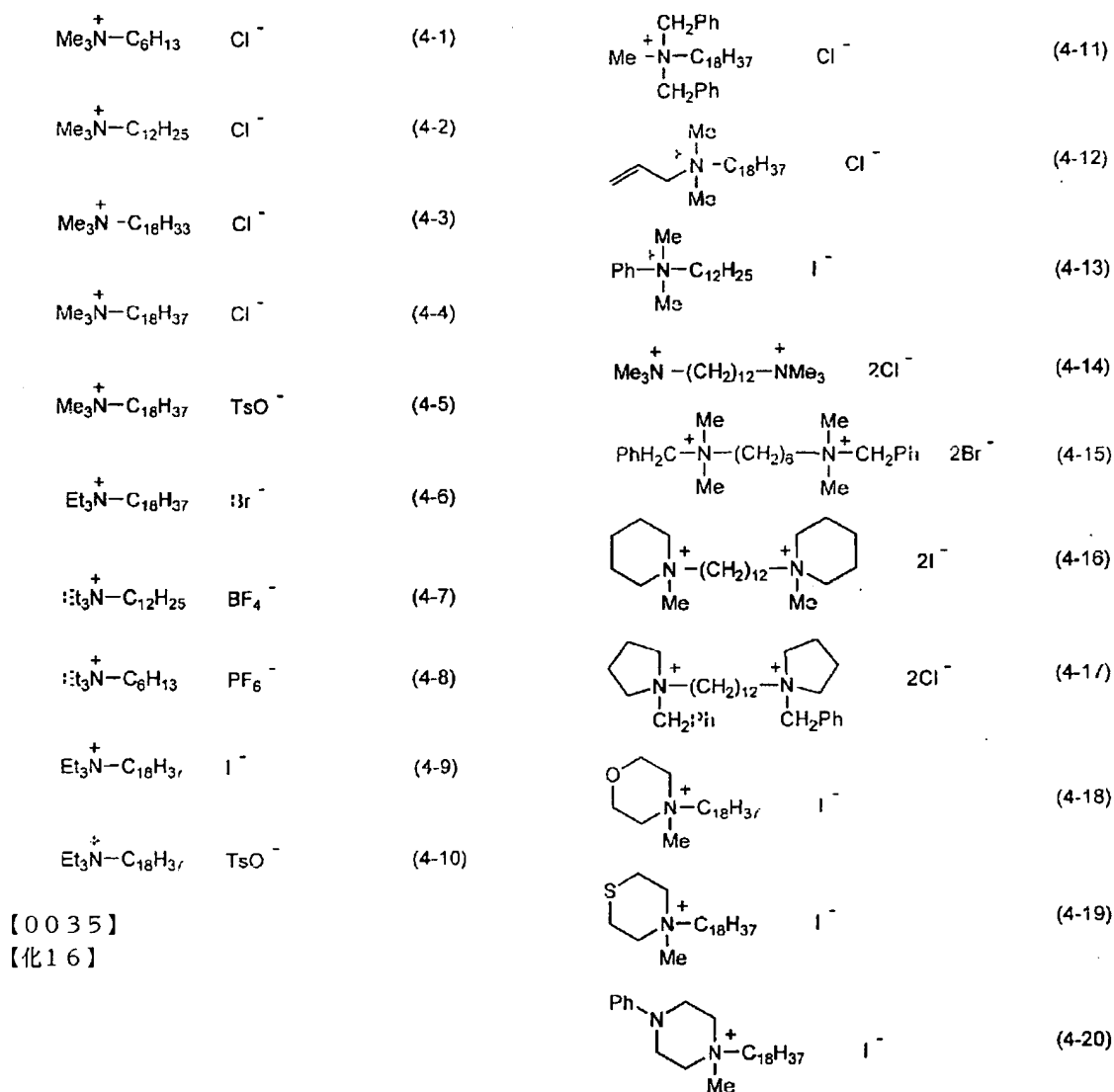
【0032】一般式(4)で表される化合物中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は同じであっても、異なってもよいアルキル基、アラルキル基、アルケニル基およびアリール基を表すが、好ましくは炭素数が6以下の低級アルキル基である。更にこれらは互いに連結して脂環構造を形成してもよいが、この時、酸素原子あるいは窒素原子等のヘテロ原子を鎖中に含有していてもよい。また、R<sup>10</sup>は炭素数6〜24の一価もしくは二価の炭化水素基を表すが、好ましくは脂肪族炭化水素基であり、具体的には炭素数8から18の一価である。Aはカウンターアニオンを表すが、これらの具体例としては、ハロゲン、置換スルホネート、置換ボレート、置換ホスフェート等が挙げられ、好ましくは、ハロゲン、置換スルホネートである。

【0033】一般式(4)で表される化合物の具体例としては以下の化15および化16に示す化合物が挙げら

れるが本発明はこれに限定されない。

【0034】

【化15】



【 0035 】

【 化 16 】

【 0036 】一般式 ( 4 ) で表される化合物の好ましい使用量は、一般式 ( 1 ) ～ ( 3 ) で表される電子受容性化合物に対し 0.1 重量%以上 1000 重量%以下であり、より好ましくは 0.5 重量%以上 200 重量%以下である。更に、印字画像の耐熱保存性を考慮すれば、1 重量%以上 100 重量%以下が最も好ましい。また、一般式 ( 4 ) で表される化合物は、単独でも 2 種以上を併用し混合しても用いることができる。

【 0037 】本発明による電子受容性化合物はそれぞれ 1 種または 2 種以上を混合して使用してもよく、通常無色ないし淡色の染料前駆体に対する本発明による電子受容性化合物の使用量は、5 ～ 5000 重量%、好ましくは 10 ～ 3000 重量%である。

【 0038 】本発明に用いられる通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体としては一般に感圧記録紙や感熱記録紙等に用いられる公知な化合物に代表されるが、特

に制限されるものではない。具体的な例としては、例えば下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0039】(1) トリアリールメタン系化合物

3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4, 7-ジアザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-7-アザフタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3'-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3'-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3'-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3'-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-4-アザフタリド等。

【0040】(2) ジフェニルメタン系化合物

4, 4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオラミン等。

【0041】(3) キサンテン系化合物

ローダミンBアニリノラクトム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクトム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクタルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェノキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3, 4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、

【0042】3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビベリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

【0043】(4) チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等。

【0044】(5) スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等。

【0045】前記通常無色ないし淡色の染料前駆体は単独でも、または2種以上を混合して使用してもよい。

【0046】本発明の可逆性感熱記録材料の製造方法の具体例としては、染料前駆体と可逆性顕色剤を主成分とし、これに本発明による化合物を添加し、支持体上に塗布して可逆性感熱記録層を形成する方法が挙げられる。

【0047】染料前駆体と可逆性顕色剤及び本発明による化合物を可逆性感熱記録層に含有させるための塗液作製方法としては、各々の化合物を単独で溶媒に溶解もしくは分散媒に分散してから混合する方法、各々の化合物を混ぜ合わせてから溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法、各々の化合物を加熱溶解し均一化した後冷却し、溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。分散時には必要なら分散剤を用いてもよい。水を分散媒として使う場合の分散剤としてはポリビニルアルコール等の水溶性高分子や各種の界面活性剤が利用できる。水系の分散の際は、エタノール等の水溶性有機溶媒を混合してもよい。この他に炭化水素類に代表される有機溶媒が分散媒の場合は、レシチンや磷酸エステル類等を分散剤に用いてもよい。

【0048】また、可逆性感熱記録層の強度を向上する等の目的でバインダーを可逆性感熱記録層中に添加する事も可能である。バインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン

ン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸3元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性高分子、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、エチレン／塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニリデン等のラテックス類が挙げられる。これらのバインダーの役割は、組成物の各素材が印字、消去の熱印加によって片寄ることなく均一に分散した状態を保つことにある。したがって、バインダー樹脂には耐熱性の高い樹脂を用いることが好ましい。最近になって、プリペイドカード、ストアードカードといった付加価値の高い可逆性感熱記録材料が用いられることが多くなり、それに伴い、耐熱性、耐水性、さらには接着性といった高耐久品が要求されるようになってきている。このような要求に対しては、硬化性樹脂は特に好ましい。

【0049】硬化性樹脂としては、例えば熱硬化性樹脂、電子線硬化樹脂、紫外線硬化樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えばフェノキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂等の水酸基、カルボキシル基が架橋剤と反応し、硬化するものが挙げられる。この際の架橋剤としては、例えば、イソシアネート類、アミン類、フェノール類、エポキシ類等が挙げられる。

【0050】電子線および硬化線樹脂に用いられるモノマーとしては、アクリル系に代表される単官能性モノマー、二官能モノマー、多官能モノマー等が挙げられるが、特に紫外線架橋の際には光重合開始剤、光重合促進剤を用いる。

【0051】また、可逆性感熱記録層の発色感度を調節するための添加剤として、熱可融性物質を可逆性感熱記録層中に含有させることもできる。60℃～200℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃～180℃の融点を有するものが好ましい。一般の感熱記録紙に用いられている増感剤を使用することもできる。これらの化合物としては、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなどのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、

シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等があげられ、2種以上併用して添加することもできる。

【0052】本発明の可逆性感熱記録材料に用いられる支持体としては、紙、各種不織布、織布、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン等の合成樹脂フィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂をラミネートした紙、合成紙、金属箔、ガラス等、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができるが、これらに限定されるものではなく、これらは不透明、半透明或いは透明のいずれであってもよい。地肌を白色その他の特定の色に見せるために、白色顔料や有色顔料や気泡を支持体中又は表面に含有させても良い。特にフィルム類等水性塗布を行なう場合で支持体の親水性が小さく可逆性感熱記録層の塗布困難な場合は、コロナ放電等による表面の親水化処理やバインダーに用いるのと同様の水溶性高分子類を、支持体表面に塗布するなどの易接着処理してもよい。

【0053】本発明の可逆性感熱記録材料の層構成は、可逆性感熱記録層のみであっても良い。必要に応じて、可逆性感熱記録層上に保護層を設けることも又、可逆性感熱記録層と支持体の間に水溶性高分子や白色ないし有色顔料や中空粒子のいずれか一つ以上を含む中間層を設けることもできる。この場合、保護層および／または中間層は2層ないしは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。可逆性感熱記録層も各成分を一層ずつに含有させたり層別に配合比率を変化させたりして2層以上の多層にしてもよい。更に、可逆性感熱記録層中および／または他の層および／または可逆性感熱記録層が設けられている面と反対側の面に、電気的、光学的、磁氣的に情報が記録可能な材料を含んでも良い。また、可逆性感熱記録層が設けられている面と反対側の面にブロッキング防止、カール防止、帯電防止を目的としてバックコート層を設けることもできる。

【0054】なお、本発明における各層を支持体上に積層し、本発明の可逆性感熱記録材料を形成する方法は特に制限されるものではなく、従来の方法により形成することができる。例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、カーテンコーター等の塗抹装置、平版、凸版、凹版、フレキソ、グラビア、スクリーン、ホットメルト等の方式による各種印刷機等を用いる事が出来る。さらに通常の乾燥工程の他、UV照射・EB照射により各層を保持させる事が出来る。

【0055】可逆性感熱記録層は、各成分を微粉碎して得られる各々の分散液を混合し、支持体上に塗布乾燥する方法、各成分を溶媒に溶解して得られる各々の溶液を混合し、支持体上に塗布乾燥する方法などにより得ることができる。乾燥条件は水等の分散媒ないし溶媒によっても異なる。この他に各成分を混合し加熱して可融分を溶融し熱時塗布する方法もある。

【0056】また、可逆性感熱記録層及び／または保護層及び／または中間層には、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等の顔料、その他に、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等の目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類を、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料、紫外線吸収剤などを含有させることもできる。

【0057】次に、本発明の可逆性感熱記録材料の発色及び消色方法について述べる。発色を行うには、加熱に引き続き急速な冷却が起これば良く、例えばサーマルヘッド、レーザー光等による加熱により可能である。又、加熱後ゆっくり冷却すれば消色し、例えばサーマルヘッド、熱ロール、熱スタンプ、高周波加熱、熱風、電熱ヒーター及びタングステンランプ、ハロゲンランプ等の光源などからの輻射熱等を用いることにより行うことができる。

【0058】

【作用】本発明の感熱記録材料の画像形成及び消去原理は未だ明確ではないが、以下の様と考えられる。通常無色ないし淡色の染料前駆体は、フェノール性化合物のような電子受容性化合物と共に加熱すると染料前駆体から電子受容性化合物への電子移動が起こり発色する。この時、電子受容性化合物分子は発色した染料分子の極めて近傍に存在していると考えられる。また、発色した染料分子から電子受容性化合物分子を引き離すと、発色した染料分子は再び電子を受け取り、発色前の染料前駆体の状態となる。本発明は加熱により、電子受容性化合物分子と染料分子との距離を変化させ発色及び消色を行うものと考えられる。

【0059】さらに詳しく述べるならば、これまでに可逆性顕色剤と呼ばれる電子受容性化合物の多くは、その構造の中に脂肪鎖を持つため、染料前駆体分子および発色した染料分子との相溶性が低く、凝固した状態では互いに殆ど溶け合わないと考えられる。また、加熱溶融状態の様に染料前駆体分子と可逆性顕色剤分子が自由に運動できる状態では、染料前駆体分子と可逆性顕色剤分子は互いにある割合で溶け合い、発色状態となる。それ故、発色している溶融状態の混合物をゆっくり冷却すると、降温するに従い可逆性顕色剤分子と染料分子は互いに溶け合わなくなり相分離し、消色する。特に、本発明に好ましく使用される一般式化9～14で表される電子受容性化合物は分子内に、アミド結合等の水素結合能力を持つ結合を含有しているため、分子間水素結合により速やかに結晶化してしまうと考えられる。一方、急速に冷

却を行うと、相分離する前、即ち発色状態のままで固化するため、発色状態が固定され固化後も発色状態が安定に保持される。

【0060】本発明に於いて用いられる一般式(4)で表される消色促進化合物はアンモニウム塩であり、このような化合物は融点以上に加熱した後、室温まで放冷した場合、再固化するのにある程度の時間を必要とするものが多い。即ちこの特性は、降温後の電子供与性染料前駆体と電子受容性可逆性顕色剤の相分離時に、消色時間をより助長しているものと考えられ、その結果より低温度で消色可能となった。

【0061】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に詳しく説明する。実施例中の部数や百分率は重量基準である。

【0062】実施例

(A) 可逆性感熱塗液の作製

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニ)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド40部とN-[3-(p-ヒドロキシフェノキシ)プロピオノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド100部を8%ポリビニルアセタール(積水化学工業製、BL-1、アセタール化度63モル%)のテトラヒドロフラン(THF)溶液9100部と共にペイントコンディショナーで粉碎し可逆性顕色剤分散液(A液)を得た。更に、N-オクタデシルスクシンイミド5部をTHF20部と共にペイントコンディショナーで粉碎し消色促進剤分散液(B液)を得た。これらA、及びB液の2種の分散液を混合し、可逆性感熱塗液を作製した。

【0063】(B) 可逆性感熱記録層の塗工

(A)で作製した可逆性感熱塗液にコロネートL(日本ポリウレタン株式会社製)29部を加えた後、ポリエチレンテレフタレート(PET)シートに、固形分塗抹量4.0g/m<sup>2</sup>となる様に塗抹した。60℃で24時間乾燥し、スーパーカレンダーで処理して可逆性感熱記録材料を得た。

【0064】(C) 保護層の塗工

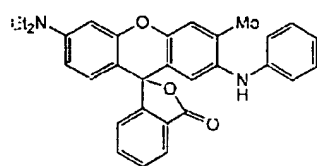
(B)で作製した塗工シート上に、アロニックスM8030(東亜合成化学工業製)90部、N-ビニル-2-ピロリドン5部、イルガキュア500(日本チバガイギー製)5部、及びニップシールE220A(日本シリカ製)10部を加え攪拌後、保護層の塗液とし、1.0g/m<sup>2</sup>となるように塗工した後、紫外線照射装置にて硬化を行い、保護層を有する可逆性感熱記録材料を得た。

【0065】実施例に使用した電子供与性染料前駆体を化17に示す。

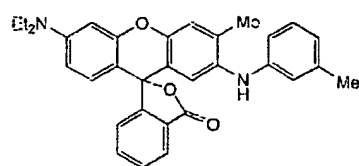
【0066】

【化17】

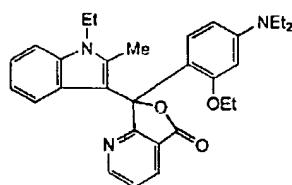




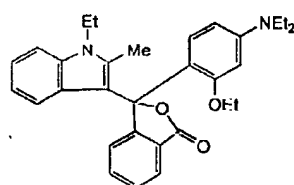
(BK-1)



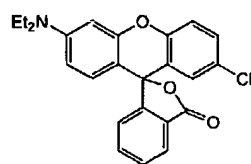
(BK-2)



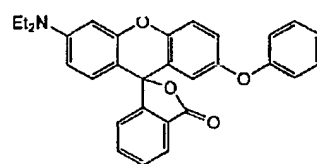
(BL-1)



(BL-2)



(RD-1)



(RD-2)

【0067】実施例に使用した、本発明に好ましく用いられる一般式(1)～(3)で表される電子受容性可逆性顕色剤、一般式(4)で表される消色促進化合物およ

び電子供与性染料前駆体の組み合わせを表1に示す。

【0068】

【表1】

	可逆性顔色剤	染料前駆体	消色促進化合物
実施例 1	(1-7)	(BL-1)	(4-3)
実施例 2	(1-12)	(BL-2)	(4-4)
実施例 3	(1-14)	(BK-2)	(4-5)
実施例 4	(2-9)	(RD-1)	(4-9)
実施例 5	(2-12)	(BK-2)	(4-10)
実施例 6	(2-13)	(BK-2)	(4-11)
実施例 7	(2-15)	(RD-2)	(4-14)
実施例 8	(2-19)	(RD-2)	(4-17)
実施例 9	(3-1)	(BK-1)	(4-18)
実施例 10	(3-5)	(BK-1)	(4-20)

## 【0069】比較例1

実施例1で用いた消色促進化合物を除いた他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

## 【0070】比較例2

実施例5で用いた消色促進化合物を除いた他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

## 【0071】比較例3

実施例9で用いた消色促進化合物の代わりに1, 3-ジオクタデシル尿素を用いた他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

## 【0072】試験1（発色濃度＝熱応答性）

実施例1～10および比較例1～3で得た可逆性感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MG F1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-PMDを用いて印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、得られた発色画像の濃度を濃度計マクベスRD918を用いて測定した。

## 【0073】試験2（画像の消去性）

実施例1～10および比較例1～3で得た可逆性感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MG F1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-

PMDを用いて印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、これを熱スタンプを用いて120℃で1秒間加熱した後、試験1と同様にして濃度を測定した。

## 【0074】試験3（消色開始温度）

実施例1～10および比較例1～3で得た可逆性感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MG F1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-PMDを用いて印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、これを熱スタンプを用いて80℃から170℃まで10℃間隔で計10箇所、各々1秒間加熱した後、試験1と同様にしてそれぞれの濃度を測定した。印字画像の光学濃度が0.15を下回った加熱温度を消色開始温度とした。

## 【0075】試験4（発色濃度の経時変化＝画像安定性）

実施例1～10および比較例1～3で得た可逆性感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MG F1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-PMDを用いて、印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、温度50℃、相対湿度20%

の雰囲気下で24時間保存した後、試験1と同様にし  
て、発色部の濃度を測定し、下記数1により画像残存率  
を計算した。

【0076】

【数1】 $A = (C/B) \times 100$

A：画像残存率（％）

B：試験前の画像濃度

C：試験後の画像濃度

【0077】実施例1～10および比較例1～3の試験  
1～4の結果を表2に示した。

【0078】

【表2】

	(試験1) 発色部 の濃度	(試験2) 消去部 の濃度	(試験3) 消色開始 温度 (℃)	(試験4) 画像残存 率 (%)
実施例1	1.12	0.06	100	92
実施例2	1.05	0.06	90	94
実施例3	1.25	0.07	100	85
実施例4	0.99	0.06	100	90
実施例5	1.25	0.06	100	90
実施例6	1.20	0.07	100	87
実施例7	0.85	0.06	90	85
実施例8	0.97	0.07	90	94
実施例9	1.05	0.07	100	75
実施例10	1.15	0.06	100	85
比較例1	1.20	0.10	150	95
比較例2	1.25	0.13	150	95
比較例3	1.06	0.11	140	55

【0079】

【発明の効果】表2に示したように、通常無色ないし淡  
色の染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な  
色調変化を生じせしめる一般式(1)～(3)で表され  
る可逆性顕色剤とを含有する可逆性感熱記録材料におい

て、一般式(4)で表される消色促進化合物を含有させ  
る事により明瞭なコントラストで画像の形成・消去が可  
能で、日常生活の環境下で経時的に、安定な画像を保持  
可能な可逆性感熱記録材料を得ることができた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ ~~GRAY~~ SCALE DOCUMENTS
- ☐ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**